

- 1 -

## Beschreibung

### **Wertdokument mit einem Sicherheitselement und Verfahren zur Herstellung des Wertdokuments**

5 Die Erfindung bezieht sich auf ein Wertdokument mit mindestens einem Sicherheits-element, das in einem Markierungsbereich eine auf einem Trägerkörper aufgebrachte, elektrolumineszierende Pigmente umfassende Markierungsschicht umfasst. Sie betrifft weiter ein zur Verwendung in einem derartigen Wertdokument geeignetes elektrolumi-  
10 neszierendes Pigment, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Wertdokuments und ein Verfahren zur Herstellung derartiger elektrolumineszierender Pigmente.

Zum Schutz vor Fälschungen oder Nachahmungen werden Wert- oder Sicherheitsdo-  
15 kumente, wie beispielsweise Banknoten, Ausweiskarten oder Chipkarten, mit so ge-  
nannten Sicherheitsmerkmalen oder Sicherheitselementen versehen, die beispiels-  
weise bei papierförmigen Wertdokumenten unter anderem eine Nachahmung durch  
Anfertigung von Farbkopien sicher ausschließen sollen. Die Sicherheitselemente kön-  
nen dabei insbesondere als optisch variable Elemente, wie beispielsweise Hologramme  
20 oder Interferenzschichtelemente, ausgestaltet sein, die beim Betrachten abhängig vom  
Betrachtungswinkel unterschiedliche Farbeindrücke vermitteln, beim Kopievorgang  
aber nicht auf die Kopie mitübertragen werden. Derartige Sicherheitselemente sind je-  
doch nicht oder nur schwer maschinell auslesbar oder auswertbar, so dass eine auto-  
matisierte Sicherheitsüberprüfung der jeweiligen Wertdokumente nur bedingt und mit  
hohem technischen Aufwand möglich ist.

25 Aus der DE 197 08 543 ist jedoch ein Wertdokument bekannt, das sich in besonderem  
Maße auch für eine automatisierte Auswertung seiner Sicherheitselemente eignet.  
Dazu weist das Wertdokument als Sicherheitselement in einem Markierungsbereich  
eine auf einem Trägerkörper, beispielsweise dem Banknotenpapier, aufgebrachte Mar-  
30 kierungsschicht auf, die mit elektrolumineszierenden Pigmenten versetzt ist. Bei der  
Überprüfung oder Authentifizierung dieses Sicherheitselements wird die die elektro-  
lumineszierenden Pigmente enthaltende Markierungsschicht berührungslos über ein ent-  
sprechend ausgestaltetes Prüfgerät mit einem elektrischen Wechselfeld beaufschlagt.

- 2 -

Das elektrische Wechselfeld regt die in der Markierungsschicht enthaltenen elektrolumineszierenden Pigmente ihrerseits zur Aussendung elektromagnetischer Strahlung an, die unmittelbar oder mittelbar in einem geeigneten Empfänger registriert werden kann. Insbesondere in Kombination mit dem entsprechenden Prüfgerät ist das solchermaßen ausgestattete Wertdokument somit in besonderem Maße für eine automatisierte und somit besonders zuverlässige Auswertung mit nur begrenztem technischen Aufwand besonders geeignet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Wertdokument der oben genannten Art anzugeben, das einen besonders hohen Sicherheitsstandard aufweist. Zudem sollen ein zur Verwendung in einem derartigen Wertdokument geeignetes elektrolumineszierendes Pigment, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Wertdokuments und ein Verfahren zur Herstellung derartiger Pigmente angegeben werden.

15. Bezuglich des Wertdokuments wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die elektrolumineszierenden Pigmente jeweils einen aus elektrolumineszierendem Material gebildeten Pigmentkern umfassen, der von einer optisch aktiven Beschichtung umgeben ist.
20. Die Erfindung geht dabei von der Überlegung aus, dass das Wertdokument für einen besonders hohen Sicherheitsstandard mit elektrolumineszierenden Pigmenten ausgerüstet sein sollte.

Bei der Auswertung von durch elektrolumineszierende Pigmente emittierter Strahlung ist üblicherweise eine Abstimmung des Empfängerteils des eingesetzten Prüfgeräts auf das Emissionsspektrum der elektrolumineszierenden Pigmente vorgesehen. Beim gezielten Einsatz von elektrolumineszierenden Pigmenten mit voneinander unterscheidbaren Spektren ist es somit möglich, die charakteristische Signatur des Sicherheitsmerkmals besonders prägnant zu gestalten und somit die Qualität der Authentifizierung zu verbessern. Im Sinne einer Echtheitserkennung kann dabei auch vorgesehen sein, zur Ermittlung eines Grads der Übereinstimmung ein bei der Prüfung empfangenes Spektrum mit einem erwarteten Spektrum zu vergleichen. Dabei ist eine um so höhere Genauigkeit bei der Auswertung und somit einer um so höhere Sicherungsfunktion des

- 3 -

jeweiligen Sicherheitsmerkmals für das Wertdokument erreichbar, je spezifischer das von den elektrolumineszierenden Pigmenten emittierte Spektrum eingestellt werden kann, wobei ein eher scharf definiertes Spektrum eine höhere Selektivität und Nachweisgenauigkeit erlaubt als ein eher breitbandiges Spektrum. Demgegenüber sind die Emissionsspektren bekannter elektrolumineszierender Pigmente jedoch vergleichsweise breitbandig und über die Einstellung geeignete Dotierungen nur auf eine begrenzte Anzahl eindeutig voneinander unterscheidbarer Spektren ausbaubar.

Das Wertdokument sollte für einen besonders hohen Sicherheitsstandard mit elektrolumineszierenden Pigmenten ausgerüstet sein, die in besonderem Maße für die Emission eines charakteristischen, selektiv identifizierbaren Spektrums ausgelegt sind. Ein derartiges selektiv identifizierbares Spektrum sollte insbesondere eine vergleichsweise geringe Bandbreite aufweisen, so dass bei einer wellenlängensensitiven Auswertung eine besonders zuverlässige Zuordnung emittierter Signale zu individuellen Pigmentgruppen oder –sorten möglich ist. Eine Echtheitserkennung kann dabei nämlich insbesondere vom Vorhandensein spezifischer Pigmentgruppen oder –sorten abhängig gemacht werden. Für eine vergleichsweise geringe Bandbreite des emittierten Spektrums ist eine Beschichtung der elektrolumineszierenden Pigmentkerne derart vorgesehen, dass wellenlängenabhängig eine teilweise "Filterung" des eigentlich vom elektrolumineszierenden Material emittierten Spektrums erfolgt. Die Beschichtung ist dazu als eine optisch aktive Beschichtung ausgelegt. Dabei erfolgt beispielsweise bei einer einlagigen Beschichtung eine wellenlängenselektive Transmission durch die Verwendung einer nichtlinear absorbierenden Beschichtung. Bei einer derartigen nichtlinear absorbierenden Beschichtung können beispielsweise durch eine gezielte Dotierung der Beschichtung z.B. mit Metallionen ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ) geeignete energetische Niveaus im Kristallgitter der Beschichtung erzeugt sein, die bei ausreichender Lichtintensität anregbar sind und somit die Nichtlinearität bewirken. Die Beschichtung kann dabei derart ausgelegt sein, dass Teile des Emissionsspektrums definiert unterdrückt werden.

Besonders vorteilhafte optische Eigenschaften sind zweckmäßigerweise erreichbar durch eine gezielte Nutzung von Interferenzeffekten, durch die das emittierte Spektrum in einzelnen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen gezielt unterdrückt oder abgeschwächt werden kann. Eine Nutzung derartiger Interferenzeffekte ist realisiert durch

- 4 -

eine Beschichtung der elektrolumineszierenden Pigmentkerne, die vorzugsweise mindestens zwei Lagen aufweist, die sich in ihrem Brechungsindex voneinander unterscheiden.

- 5 Grundsätzlich ist die Beschichtung von Pigmenten mit Folgen dünner Schichten mit variierendem Brechungsindex bekannt aus der EP 1 138 743 A1 oder aus der EP 0 852 977 A1. Die dort offenbarten Konzepte sind allerdings auf die Beschichtung magnetischer Pigmentkerne ausgerichtet, wobei die Beschichtungen einen erhöhten Brechungsindex und damit eine hohe Reflektivität und eine helle Farbe der Pigmente sicherstellen sollen. Die in diesen Druckschriften beschriebenen Methoden zur Aufbringung der Beschichtungen auf die Pigmentkerne können auch beim nun vorliegenden Konzept zur Anwendung kommen.
- 10

Vorteilhafterweise ist das Wertdokument für eine Aufbringung des Sicherheitselements mit einem drucktechnischen Verfahren, vorzugsweise mittels Siebdruck, Stichtiefdruck, Offsetdruck, Lettersetdruck oder einem Transferverfahren auf den Trägerkörper geeignet. Dazu weisen die Pigmente zweckmäßigerweise eine mittlere Pigmentgröße von etwa 1 µm bis 50 µm, vorzugsweise von etwa 3 µm bis 8 µm auf, so dass sie insbesondere zur Anwendung in einem Sicherheitsdruckverfahren geeignet sind.

20

Besonders feinkörnige Pigmente, die demzufolge in besonderem Maße für die Verwendung in einem drucktechnischen Verfahren geeignet sind, sind erhältlich, indem das den jeweiligen Pigmentkern bildende elektrolumineszierende Material vorteilhafterweise eine bevorzugt kubische Kristallstruktur aufweist.

25

Das den jeweiligen Pigmentkern bildende elektrolumineszierende Material besteht zweckmäßigerweise aus einer II-VI-Verbindung, vorteilhafterweise aus (co-)do-tiertem ZnS, ZnSe, SrS, CaS oder CdS, wobei in weiterer vorteilhafter Ausgestaltung die Dotierung als Aktivator Cu und/oder Au und/oder Mn und als Aktivator Halogenidionen oder 3-wertige Kationen umfasst. Alternative oder zusätzliche vorteilhafte Dotierungen können Ag, Fe, Co, Ni und/oder Seltene Erden, wie insbesondere Tm, Tb, Dy, Gd, Yb, Sm, Eu, umfassen.

- 5 -

Die den Pigmentkern in der Art einer Mikroverkapselung umgebende Beschichtung weist vorteilhafterweise zumindest eine Lage aus anorganischem Material, vorzugsweise aus Oxiden, Nitriden, Oxsulfiden, Sulfiden von Metallen bzw. Halbmetallen, welche ggf. mit Metallen oder Halbmetallen (co-)dotiert sind, auf. Dabei ist in weiterer vorteilhafter Ausgestaltung als anorganisches Material  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$  vorgesehen. In alternativer oder zusätzlicher vorteilhafter Ausgestaltung umfasst das anorganische Material ein Metall, vorzugsweise Fe und/oder Co und/oder Ni und/oder Cr und/oder Mo und/oder W und/oder V und/oder Nb.

Abhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der Beschichtung könnte die Verkapselung der Pigmentkerne durch die Beschichtung in der Art eines Farradayschen Käfigs dazu führen, dass der Pigmentkern vollständig von extern aufgeprägten elektrischen Feldern abgeschirmt ist. Dies würde die Anregung des Pigmentkerns durch das elektrische Feld, insbesondere das elektrische Wechselfeld, bei der Authentifizierung des Wertdokuments erschweren oder vollständig unmöglich machen. Daher bedeckt in weiterer vorteilhafter Ausgestaltung die Beschichtung die Oberfläche des jeweiligen Pigmentkerns lediglich teilweise.

Vorteilhafterweise ist die Beschichtung dazu ausgelegt, das Emissionsspektrum des jeweiligen Pigmentkerns in besonderem Maße zu profilieren und für eine besonders charakteristische Signatur zu modifizieren. Um in diesem Sinne ein Emissionsspektrum des Pigments mit vergleichsweise geringer Bandbreite bereitzustellen, ist die Beschichtung in besonders vorteilhafter Ausgestaltung hinsichtlich der Brechungsindices ihrer Lagen derart gewählt und/oder in ihrer Beschichtungsdicke derart dimensioniert, dass die spektrale Transmission der Beschichtung bei einer vorgegebenen Wellenlänge, vorzugsweise einer Wellenlänge, bei der das natürliche Emissionsspektrum des elektrolumineszierenden Materials besonderes ausgeprägt ist, ein Maximum aufweist. Dabei werden die Materialparameter Brechungsindex und/oder Schichtdicke gezielt derart vorgegeben, dass aufgrund der Nutzung der Interferenzeffekte in der Beschichtung die gewünschte Fokussierung des Emissionsspektrums der Pigmente eintritt. Durch entsprechende Vorgaben kann die Beschichtung beispielsweise in der Art eines Bandfilters oder in der Art eines oberen oder unteren Kantenfilters wirken, und Maxima

- 6 -

können verschoben werden oder zusätzliche Maxima können im Emissionsspektrum erzeugt werden.

Bezüglich des elektrolumineszierenden Pigments wird die genannte Aufgabe gelöst,

- 5 indem ein aus elektrolumineszierendem Material gebildeter Pigmentkern von einer Beschichtung mit nichtlinearem Transmissions - und/oder Absorptionsverhalten umgeben ist. Besonders vorteilhafte Weiterbildungen des elektrolumineszierenden Pigments und der Beschichtung entsprechen den für das Wertdokument vorgesehenen Ausgestaltungen.

10

Ein derartiges elektrolumineszierendes Pigment kann vorzugsweise auch in einer lumineszierenden Vorrichtung als lichtemittierender Bestandteil von Leuchtdioden, Displays oder Hintergrundbeleuchtungen verwendet werden. Durch die Beschichtung wird das elektrolumineszierende Pigment zweckmäßigerweise vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Wasserdampfmigration, geschützt.

15

Zur Lösung der auf das Verfahren zur Herstellung des Wertdokuments gerichteten Aufgabe werden zwei Varianten vorgeschlagen, die einzeln oder auch in Kombination miteinander zur Anwendung kommen können. In einer ersten Variante wird zur Herstellung 20 der Markierungsschicht ein Harz auf den Trägerkörper aufgebracht und erweicht, wobei im erweichten Zustand des Harzes Pigmentkerne derart aufgebracht werden, dass die Pigmentkerne zumindest teilweise in das Harz einsinken, so dass lediglich ein Teil der Oberfläche der Pigmentkerne aus dem Harz herausschaut, wobei anschließend mittels Physical Vapor Deposition (PVD) und/oder Chemical Vapor Deposition (CVD) die Beschichtung aufgebracht wird. Damit wird sichergestellt, dass bei der Beschichtung der 25 Pigmentkerne lediglich ein Teil von deren Oberfläche mit der Beschichtung versehen wird, so dass eine Abschirmung der Pigmentkerne gegenüber dem anregenden elektrischen Feld infolge einer sie durchgängig umschließenden Oberflächenbeschichtung sicher ausgeschlossen ist.

30

Dabei wird vorteilhafterweise ein Harz auf Acrylatbasis verwendet, wobei in alternativer oder zusätzlicher vorteilhafter Weiterbildung die Pigmentkerne über ein Sieb auf das Harz aufgestreut werden. Die Verwendung des Siebs ermöglicht dabei auf besonders

- 7 -

einfache Weise eine hohe Homogenität und Gleichverteilung der Pigmentkerne über die Oberfläche.

In einer zweiten Variante wird die Markierungsschicht mittels eines Druckverfahrens, vorzugsweise mittels Siebdruck, Stichtiefdruck, Offsetdruck, Lettersetdruck oder einem Transferdruckverfahren auf den Trägerkörper aufgebracht. Ein derartiges Verfahren eignet sich in besonders günstigem Maße für die Herstellung großer Stückzahlen mit vergleichsweise einfachen Mitteln.

Dabei wird in vorteilhafter Weise beim Aufbringen der Markierungsschicht eine Druckfarbe verwendet, in der zusätzlich zu den elektrolumineszierenden Pigmenten ein Löse- und/oder ein Bindemittel enthalten sind. Zweckmäßigerweise ist die Druckfarbe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und hinsichtlich ihrer Bestandteile für eine besonders günstige Verwendbarkeit in einem Druckprozess ausgelegt,. Dazu enthält die Druckfarbe vorteilhaft einen Pigmentanteil von weniger als 30%, vorteilhaftweise von weniger als 25%.

Bezüglich des Verfahrens zur Herstellung von für den Einsatz im Wertdokument besonders geeigneten elektrolumineszierenden Pigmenten wird die genannte Aufgabe gelöst, indem Pigmentkerne mittels Physical Vapor Deposition (PVD), Chemical Vapor Deposition (CVD) und/oder Plasmaverfahrens und/oder eines Sol-Gel-Prozesses und/oder Aufpolymerisierens und/oder elektrochemischer/galvanischer Beschichtung und/oder Wirbelschichtverfahren und/oder mittels Selbstanordnung (self-assembling) und/oder Hybridisierung mit der Beschichtung versehen werden. Um dabei zur Vermeidung einer Abschirmung des Pigmentkerns vom aufgeprägten elektrischen Feld sicherzustellen, dass die Beschichtung den Pigmentkern lediglich teilweise umschließt, werden die Pigmentkerne vorteilhaftweise nach ihrer Beschichtung einem Mahlvorgang derart unterzogen, dass ein Teil der Beschichtung jeweils weggebrochen wird, so dass anschließend höchstens ein Teil der Oberfläche des jeweiligen Pigmentkerns mit der Beschichtung bedeckt ist.

Der Mahlvorgang wird dabei zweckmäßigerweise in einer Kugelmühle durchgeführt, wobei vor Beginn oder während des Mahlens ein Mahlhilfsmittel zugeführt wird. Als

Mahlhilfsmittel ist dabei besonders geeignet Acetylcholin und/oder Öl und/oder eine wässrige Suspension.

Für einen besonders geringen Herstellungsaufwand kann der Mahlvorgang vorteilhaft 5 weiterweise in die Farbherstellung integriert sein. Dazu wird der Mahlvorgang vorteilhafterweise bei einer Farbherstellung in einem Dreiwalzenfarbstuhl durchgeführt, wobei die beschichteten Pigmente Bestandteil der Farbe sind. Als weitere Bestandteile der Farbe sind dabei vorteilhafterweise Farbbinder und Farbpigmente vorgesehen. Um die gewünschte vergleichsweise feinkörnige Struktur der Pigmente sicherzustellen, wird der 10 Abstand der Oberflächen der Walzen des Dreiwalzenfarbstuhls vorteilhafterweise auf einen Wert von maximal dem mittleren Durchmesser der Pigmente eingestellt.

Der Mahlvorgang wird in vorteilhafter Ausgestaltung für maximal zwei Stunden durchgeführt, so dass sichergestellt ist, dass die Beschichtung nicht vollständig von den Pig- 15 mentkernen wieder entfernt wird.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, dass durch eine optisch aktive Beschichtung der Pigmentkerne eine wellenlängenselektive Transmission erfolgt. Diese wird beispielsweise bei einer einlagigen Beschichtung mittels einer 20 nichtlinear absorbierenden Beschichtung durch eine gezielte Dotierung z.B. mit Metallionen ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ) erreicht. Ferner kann durch eine mehrlagige Beschichtung der Pigmentkerne, bei der zwei, drei oder auch mehr Beschichtungslagen mit ganz oder teilweise unterschiedlichen Brechungsindices vorgesehen sein können, aufgrund von Interferenzeffekten eine gezielte Modifikation des von den elektrolumineszierenden 25 Pigmentkernen emittierten Spektrums ermöglicht werden. Dieses Spektrum kann dabei insbesondere vergleichsweise schmalbandig gestaltet werden, so dass eine besonders charakteristische Signatur des Emissionsspektrums erreichbar ist. Es ist damit möglich, durch eine geeignete Materialwahl für den elektrolumineszierenden Pigmentkern in Kombination mit der Vorgabe geeignet gewählter Beschichtungsparameter, also insbesondere geeignet gewählter Brechungsindices und Schichtdicken für die Beschichtungslagen, voneinander anhand ihres Emissionsspektrums unterscheidbare Pigmentgruppen oder -sorten vorzugeben, so dass hinsichtlich ihrer charakteristischen Emissionswellenlänge voneinander unterscheidbare Sicherheitsmerkmale bereitstellbar sind. 30

- 9 -

Durch die damit erreichbare hohe Flexibilität bei den Emissionseigenschaften in den Sicherheitsmerkmalen ist ein besonders hoher Sicherheitsstandard im jeweiligen Sicherheitsdokument erreichbar. Die Möglichkeit der gezielten Nutzung der Eigenschaften der Beschichtung von Pigmenten wird somit nunmehr für eine für die maschinelle Verifizierung von Wert- und Sicherheitsdokumenten wichtige Pigmentklasse erschlossen.

Darüber hinaus ist in besonders günstiger Weise auch eine lokale Verstärkung des anregenden elektrischen Feldes erreichbar, wenn die Beschichtung zumindest in einer der Lagen eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweist. Die jeweilige Beschichtungslage wirkt dann nämlich in der Art einer lokalen, in unmittelbarer räumlicher Nähe des elektrolumineszierenden Materials befindlichen "floatenden" Elektrode, die eine Komprimierung und Fokussierung des berührungslos von außen aufgebrachten elektrischen Feldes im unmittelbaren Umgebungsbereich des elektrolumineszierenden Materials bewirkt. Dadurch kann auch bei vergleichsweise geringer extern aufgeprägter Feldstärke lokal das Anregungsfeld des elektrolumineszierenden Materials überschritten werden, so dass mit vergleichsweise geringen extern ausgeprägten Feldstärken eine zuverlässige Anregung der Lumineszenz ermöglicht ist. Gerade durch die besonders vorteilhafte Kombination dieser Effekte ist somit sowohl ein besonders prägnantes, schmalbandiges Spektrum erzeugbar als auch bei der Auswertung die Verwendung vergleichsweise geringer Prüffeldstärken möglich.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand einer Zeichnung näher erläutert.  
Darin zeigen:

- Fig. 1 ein Wertdokument in Draufsicht,  
Fig. 2 den Markierungsbereich des Wertdokuments nach Fig. 1 im Schnitt;  
Fig. 3 Schnitte durch ein Sicherheitselement des Wertdokuments nach Fig. 1 (schematisch),  
Fig. 4, 5 jeweils ein elektrolumineszierendes Pigment im Schnitt,

- 10 -

- Fig. 6 schematisch je ein Emissionsspektrum eines elektrolumineszierenden Pigments mit unbeschichteten (Fig. 6a) und beschichteten (Fig. 6b-6g) Pigmenten,
- 5 Fig. 7 Beispiele für elektrolumineszierende Pigmente im Schnitt, und
- Fig. 8 einen Schnitt durch einen Teil eines Sicherheitselements während dessen Herstellung (schematisch).

10

Gleiche Teile sind in allen Figuren mit denselben Bezugszeichen versehen.

Das Wertdokument 1 gemäß Figur 1, bei dem es sich beispielsweise um eine Banknote, eine Ausweiskarte, eine Chipkarte oder um ein beliebiges anderes gegen Fälschung oder Kopie gesichertes Sicherheitsdokument oder -erzeugnis handeln kann, umfasst als Grundelement einen Trägerkörper 2, der je nach Anwendungszweck des Wertdokuments 1 aus Papier, aus Kunststoff, aus laminierten Kunststoffschichten oder aus anderem geeignet gewählten Material aufgebaut sein kann. Auf dem Trägerkörper 2 ist in einem Markierungsbereich 4 ein Sicherheitselement 6 aufgebracht. Das Sicherheitselement 6 und der von diesem abgedeckte Markierungsbereich 4 können nach beliebigen, auf den Anwendungszweck zugeschnittenen Kriterien dimensioniert und ausgestaltet sein und insbesondere zur optischen Wiedergabe eines Druckbildes, beispielsweise eines Zahlenwertes, ausgestaltet sein.

25 Das Sicherheitselement 6 dient in der Art eines Sicherheitsmerkmals zur Erkennung, ob das Wertdokument 1 echt ist. Hierfür werden Verifikations- oder Authentifizierungsverfahren angewendet, die bestimmte chemische oder physikalische Eigenschaften des Sicherheitsmerkmals überprüfen und so erkennen, ob das Sicherheitsmerkmal den erwarteten Vorgaben entspricht.

30

Das Sicherheitselement 6 ist in besonderem Maße für eine automatisierte Auswertbarkeit seiner Sicherungsfunktion ausgestaltet. Dazu umfasst das Sicherheitselement 6, wie dies im Ausführungsbeispiel nach Figur 2 im Schnitt gezeigt ist, im Markierungsb-

- 11 -

reich 4 eine auf den Trägerkörper 2 aufgebrachte Markierungsschicht 8. Die Markierungsschicht 8 ist dabei zur Sicherstellung einer automatisierten Auswertbarkeit auf der Basis elektrolumineszierender Pigmente 10 aufgebaut. Dabei ist zur Authentifizierung oder Auswertung des Sicherheitselements 6 die berührungslose Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung in die Markierungsschicht 8 von einem geeignet gewählten Prüfgerät aus, wie dies beispielsweise in der DE 197 08 543 offenbart ist, vorgesehen. Die in die Markierungsschicht 8 eingestrahlte elektromagnetische Strahlung löst in den Pigmenten 10 Elektrolumineszenzerscheinungen aus, wobei die dabei generierte elektromagnetische Antwortstrahlung durch einen geeigneten Sensor erfasst und automatisiert ausgewertet werden kann.

Wie in Figur 3a dargestellt, kann die Markierungsschicht 8 durch ein drucktechnisches Verfahren, insbesondere mittels Siebdruck, Stichtiefdruck, Offsetdruck oder Lettersetdruck, auf den Trägerkörper 2 aufgebracht sein. Dabei umfasst die Markierungsschicht 8 einerseits die elektrolumineszierenden Pigmente 10 und andererseits weitere Bestandteile der Druckfarbe, wie beispielsweise Farbpigmente und/oder Farbbinder 12. Alternativ zum Druckverfahren kann dabei auch eine andere Beschichtungstechnik, wie beispielsweise Lackieren, eingesetzt sein. Im Ausführungsbeispiel nach Figur 3b besteht das Sicherheitselement hingegen aus einem Substrat 14 und einer Beschichtung 16. Das Substrat 14 kann dabei ein Papier-, ein Kunststoff- oder ein Verbundmaterial sein. Als Beschichtung 16 könnte in diesem Fall ein die elektrolumineszierenden Pigmente 10 umfassendes Pulver oder auch ein Gemisch der in Figur 3a dargestellten Art verwendet werden. Das Sicherheitselement 6 mit dem in Figur 3b gezeigten Aufbau kann mit dem Wertdokument 1 beispielsweise durch Kleben oder Laminieren verbunden werden.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel für die Herstellung des Sicherheitselements 6 oder des Wertdokuments 1 kann ein die elektrolumineszierenden Pigmente 10 umfassendes Pulver mit Kunststoffteilchen oder Kunststoffvorläuferteilchen vermischt und zu einer Folie mittels Kalandrieren, Extrudieren oder Filmgießen verarbeitet werden. Die Folie kann dabei an sich bereits das Wertdokument 1 oder das Sicherheitselement 6 darstellen oder mittels eines oder mehrerer Laminier- oder Klebeschritte mit einem Träger verbunden werden.

Das Sicherheitselement 6 ist für die Einhaltung besonders hoher Sicherheitsstandards ausgelegt. Dazu ist sichergestellt, dass die elektrolumineszierenden Pigmente 10 des Sicherheitselements 6 ein besonders schmalbandiges Emissionsspektrum in Reaktion auf das eingestrahlte elektrische Wechselfeld aufweisen, so dass bei geeigneter Abstimmung des Prüfgeräts eine individualisierte Erkennung und Zuordnung einer spezifizierten Gruppe oder Sorte von elektrolumineszierenden Pigmenten 10 ermöglicht ist. Um dies zu gewährleisten, umfassen die elektrolumineszierenden Pigmente 10 jeweils einen in Figur 4 beispielhaft dargestellten Pigmentkern 20, der von seiner Oberfläche 22 begrenzt ist. Der Pigmentkern 20 besteht aus einem elektrolumineszierenden Material, das heißt aus einem Material, das bei Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes elektromagnetische Strahlung aussendet. Typische elektrolumineszierende Materialien bestehen aus einem Wirtsgitter, einer II-VI-Verbindung, beispielsweise Zinksulfid (ZnS), Zinkselenid (ZnSe), Strontiumsulfid (SrS), Calciumssulfid (CaS) oder Cadmiumsulfid (CdS). Derartige Materialien weisen einen Aktivator auf, wobei dieser Aktivator als Dotierung im Wirtsgitter vorgesehen ist. Derartige Dotierungen können aus Kupfer (Cu), Gold (Au) oder Mangan (Mn) bestehen.

Des Weiteren weisen elektrolumineszierende Materialien Koaktivatoren auf, die ebenfalls Dotierungen des Wirtsgitters sind. Diese Dotierungen können zum einen als Halogenidionen (Chlorionen ( $\text{Cl}^-$ ), Bromionen ( $\text{Br}^-$ ) oder Jodionen ( $\text{I}^-$ )) oder als 3-wertige Kationen (Aluminiumionen ( $\text{Al}^{3+}$ ), Galliumionen ( $\text{Ga}^{3+}$ ), Indiumionen ( $\text{In}^{3+}$ ), Europiumionen ( $\text{Eu}^{3+}$ ), Prometiumionen ( $\text{Pm}^{3+}$ ), Praseodymionen ( $\text{Pr}^{3+}$ )) ausgebildet sein. Ein weitverbreitetes elektrolumineszierendes Material besteht beispielsweise aus einem Zinksulfid-Wirtsgitter mit einer Mangan- und Chlordotierung (ZnS: Mn, Cl) und weist bevorzugt ein kubisches Kristallgitter auf. Alternativ oder zusätzlich kann die Dotierung Silber (Ag), Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni) und/oder ausgewählte Seltene Erden wie Thulium (Tm), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Gadolinium (Gd), Ytterbium (Yb), Samarium (Sm), Europium (Eu) umfassen.

30

Die von den elektrolumineszierenden Pigmentkernen 20 bei Anregung durch ein elektrisches Wechselfeld ausgesandte elektromagnetische Strahlung liegt in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 nm bis 3  $\mu\text{m}$ . Der mittlere Durchmesser (der soge-

nannte D-Index 50-Wert) derartiger Pigmentkerne 20 beträgt im Ausführungsbeispiel höchstens 30 µm, vorzugsweise weniger als 25 µm, besonders vorteilhafterweise etwa 1 µm bis 15 µm.

- 5 Um die gewünschten optischen Eigenschaften zu gewährleisten, ist zur Bildung der eigentlichen Pigmente 10 der jeweilige Pigmentkern 20 von einer zumindest einlagigen optisch aktiven Beschichtung 24 umgeben. Dabei erfolgt beispielsweise bei einer einlagigen Beschichtung eine wellenlängenselektive Transmission mittels einer nichtlinear absorbierenden Beschichtung durch gezielte Dotierung z.B. mit Metallionen ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ). Im Ausführungsbeispiel nach Figur 5 ist dabei, um zusätzlich Interferenzeffekte gezielt zu nutzen, eine optisch aktive Beschichtung 24 aus drei Lagen 26, 28, 30 gezeigt. Es kann aber auch eine andere geeignet gewählte Anzahl von Beschichtungslagen, beispielsweise zwei oder auch mehr als drei, vorgesehen sein.
- 15 Die diese Beschichtung 24 bildenden Lagen 26, 28, 30 sind im Ausführungsbeispiel aus anorganischem Material ausgeführt. Sie können aber auch organische Materialien auf Polymerbasis, wie beispielsweise PET und/oder PMMA sein. Als anorganisches Material kommen Metalle, insbesondere Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Wolfram (W), Vanadium (V) oder Niob (Nb) in Betracht. Metallocid-Schichten sind vorzugsweise aus Siliziumdioxid ( $SiO_2$ ), Siliziummonoxid ( $SiO$ ), Titandioxid ( $TiO_2$ ), Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ) oder Zirkondioxid ( $ZrO_2$ ) aufgebaut. Die Dicke einer derartigen Lage 26, 28, 30 sollte höchstens 1 µm betragen, vorzugsweise aber 50 bis 200 nm.
- 20 25 Die optisch aktive Beschichtung 24 ist auf dem jeweiligen Pigmentkern mit dem Ziel aufgebracht, durch gezielte Ausnutzung von Interferenzen das Emissionsspektrum des elektrolumineszierenden Materials des Pigmentkerns 20 geeignet zu modifizieren und insbesondere vergleichsweise schmalbandig zu machen. Dafür sind die Lagen 26, 28, 30 der Beschichtung 24 des Ausführungsbeispiels derart gewählt, dass sich der Brechungsindex zwischen benachbarten Lagen 26, 28, 30 erheblich unterscheidet. In diesem Fall ist gewährleistet, dass das den Pigmentkern 20 bildende elektrolumineszierende Material bei Anregung durch ein elektrisches Wechselfeld eine elektromagnetische Strahlung aussendet, die dann die Beschichtung 24 Interferenzeffekten aussetzt.

- 14 -

Die Lagen 26, 28, 30 sind im Hinblick auf die Schichtdicke und ihre jeweilige Brechzahl derart ausgebildet, dass die vom elektrolumineszierenden Material des Pigmentkerns 20 ausgesendete elektromagnetische Strahlung die Schichten nur in bestimmten, vorgegebenen Bereichen des Wellenlängenspektrums passiert. Dabei wird die folgende  
5 bekannte Gesetzmäßigkeit genutzt:

$$n \cdot d = m \cdot \frac{\lambda}{2}$$

oder

$$n \cdot d = m \cdot \frac{\lambda}{4},$$

10

je nachdem, ob in dem betreffenden Wellenbereich eine Verstärkung oder eine Auslöschung erreicht werden soll, wobei m eine ganze Zahl und  $\lambda$  die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung ist, die verstärkt oder ausgelöscht werden soll. Die Lagen 26, 28, 30 werden dann als sogenannten  $\frac{\lambda}{2}$ - bzw.  $\frac{\lambda}{4}$ -Schichten bezeichnet.

15

Durch die Verwendung einer derartigen Beschichtung 24 für die Pigmentkerne 20 lässt sich das Emissionsspektrum der Pigmentkerne 20 signifikant modifizieren, wie dies beispielhaft anhand der Spektren in den Figuren 6a bis 6g erläutert ist. Während, wie in Figur 6a qualitativ in Form eines Intensitäts(I)-Wellenlängen( $\lambda$ )-Spektrums für einen  
20 nicht beschichteten Pigmentkern 20 dargestellt, das elektrolumineszierende Material ein vergleichsweise breitbandiges Emissionsspektrum mit einem Maximum bei einer Wellenlänge  $\lambda_0$  aufweist, lässt sich die Breite dieses Spektrums durch die Beschichtung 24 signifikant reduzieren. Ein Beispiel hierfür ist in Figur 6b anhand eines weiteren Intensitäts(I)-Wellenlängen( $\lambda$ )-Spektrums dargestellt. Dieses für aus mit einer Beschichtung 24 versehenen Pigmentkernen 20 gebildeten elektrolumineszierenden Pigmenten  
25 10 charakteristische Spektrum weist eine deutlich geringere Bandbreite  $\Delta\lambda$  im Vergleich zum in Figur 6a gezeigten Spektrum auf. Bei dem in den Figuren 6b und 6c gezeigten Ausführungsbeispielen ist die Beschichtung 24 dabei derart gewählt, dass sowohl für Wellenlängen unterhalb der Wellenlänge  $\lambda_0$  (bzw.  $\lambda_0$  und  $\lambda_1$ ) als auch für Wellenlängen  
30 oberhalb der Wellenlänge  $\lambda_0$  (bzw.  $\lambda_0$  und  $\lambda_1$ ) eine Filterung oder Abschwächung der

- 15 -

emittierten Strahlung vorgenommen wird, so dass in diesem Fall die Beschichtung 24 in der Art eines Bandfilters wirkt und ein Maximum erzielt wird (Figur 6b) oder mehrere Maxima, z.B. zwei Maxima (Figur 6c), erzielt werden. Je nach gewünschter Vorgabe an das Spektrum der elektrolumineszierenden Pigmente 10 kann die Beschichtung 24 aber auch in der Art eines oberen Kantenfilters (Figur 6d), der insbesondere die emittierte Strahlung einer Wellenlänge von mehr als der Wellenlänge  $\lambda_0$  abschwächt, oder in der Art eines unteren Kantenfilters (Figur 6e), der insbesondere Strahlung einer Wellenlänge von weniger als der Wellenlänge  $\lambda_0$  abschwächt, ausgestaltet sein. Des Weiteren kann durch entsprechende Vorgaben auch ein zusätzliches Maximum (Figur 6f) erzeugt werden oder ein Maximum im Emissionsspektrum verschoben werden, wie in Figur 6g durch den Doppelpfeil angedeutet.

Um bei den gewählten Materialien, insbesondere im Hinblick auf die metallischen Komponenten in der Beschichtung 24, die vollständige Abschirmung der Pigmentkerne 20 vom aufgeprägten elektrischen Wechselfeld in Folge des Farraday-Effekts zu vermeiden, ist in den Ausführungsbeispielen nach Figur 7 die Beschichtung 24 derart auf den jeweiligen Pigmentkern 20 aufgebracht, dass sie dessen Oberfläche 22 lediglich teilweise bedeckt. Um dies zu gewährleisten, kann bei der Herstellung des Wertdokuments 1 ein Verfahren angewendet werden, für das ein Zwischenprodukt in Figur 8 dargestellt ist. Bei diesem Ausführungsbeispiel für die Herstellung des Sicherheitselement 6, ist für das Sicherheitselement 6 ein Substrat 14 vorgesehen. Auf das Substrat 14 wird ein Harz 32 aufgetragen, wobei das Harz 32 nach dem Auftragen oder bereits vor oder während des Auftragens durch Wärmeeintrag erweicht wird. Anschließend werden Pigmentkerne 20 aus einem elektrolumineszierenden Material auf die Oberfläche des Harzes 32 aufgestreut. Bevorzugtermaßen erfolgt dies durch ein Sieb hindurch, so dass eine besonders gleichmäßige Verteilung der Pigmentkerne 20 gewährleistet ist. Die Erweichung des Harzes 32 wird dabei in einer Stärke gestaltet, dass die Pigmentkerne 20 nicht vollständig in das Harz 32 einsinken, sondern dass fast alle Kerne mit einem Teil ihrer Oberfläche aus dem Harz 32 hinausragen. Anschließend wird dann beispielsweise mittels PVD- oder CVD-Verfahren eine Beschichtung vorgenommen, so dass die Pigmentkerne 20 lediglich teilweise beschichtet werden.

- 16 -

Alternativ kann aber auch vorgesehen sein, die Pigmente 10 in einem ersten Arbeitsschritt mit einer vollständigen Beschichtung 24, wie in Figur 5 gezeigt, herzustellen. Die Beschichtung der Pigmentkerne 20 mit der Beschichtung 24 kann dabei insbesondere

mittels Physical Vapor Deposition (PVD), Chemical Vapor Deposition (CVD) oder eines

- 5 Sol-Gel-Prozesses erfolgen. Um ausgehend von derartig vorbereiteten Pigmenten 10 eine lediglich teilweise beschichtete Oberfläche 22 der Pigmente 20 zu gewährleisten, wird dem Beschichtungsschritt ein Mahlvorgang nachgeschaltet. Durch das Mahlen wird von dem zunächst vollständig beschichteten Pigmentkern 20 ein Teil der Be-  
10 schichtung weggebrochen. Der Mahlvorgang wird dabei beispielsweise in einer Kugelmühle durchgeführt, wobei dem Pulver vor oder während des Mahlens ein Mahlhilfs-  
mittel zugefügt wird. Als Mahlhilfsmittel kann dabei Acetylcholin  
( $[N(CH_3)_3(C_2H_5O)]^+COO^-$ ), Öl oder eine wässrige Suspension vorgesehen sein.

Alternativ kann der Mahlvorgang aber auch im Rahmen der Herstellung einer Druck-

- 15 farbe erfolgen, so dass der insgesamt erforderliche Herstellungsaufwand besonders gering gehalten ist. Dazu werden die elektrolumineszierenden Pigmente 10 einer Druckfarbe beigelegt, mit der dann das Wertdokument 1 zur Herstellung des Sicherheitselements 6 und dessen Markierungsschicht 8 bedruckt werden kann. Die Farbe, die sich im Allgemeinen aus Binder und Farbpigmenten zusammensetzt, enthält in die-  
20 sem Fall zusätzlich die elektrolumineszierenden Pigmente 10 mit der vollständigen optisch aktiven Beschichtung 24. Wird die Farbe nun in einen, wie bei der Farbherstellung im Allgemeinen üblich, Dreiwalzenfarbstuhl gegeben und der Abstand der Walzenober- fläche der Walzen des Dreiwalzenfarbstuhls derart eingestellt, dass der Abstand etwas kleiner ist oder höchstens dem mittleren Durchmesser der Pulverteilchen entspricht,  
25 dann werden auch hier die Pulverteilchen-Kerne mit der vollständigen Beschichtung einem Mahlvorgang unterzogen, so dass im Anschluss ein Gemisch aus Farbe und elektrolumineszierenden Pigmenten 10 vorliegt, deren Pigmentkerne 20 auf ihrer Ober- fläche 22 lediglich teilweise beschichtet sind.

- 30 Die Mahlzeit in der Kugelmühle oder der Mahlvorgang im Dreiwalzenfarbstuhl betragen vorzugsweise 30 Minuten bis 2 Stunden. Nach diesem Zeitraum ist eine ausreichende Homogenisierung erreicht, wobei eine Zerstörung des Pigmentkerns 20 durch das Mahlen sicher vermieden ist.

- 17 -

Bezugszeichenliste

- |                                |                                 |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 1                              | Wertdokument                    |
| 2                              | Trägerkörper                    |
| 4                              | Markierungsbereich              |
| 6                              | Sicherheitselement              |
| 8                              | Markierungsschicht              |
| 10                             | elektrolumineszierende Pigmente |
| 12                             | Pfeil                           |
| 14                             | Elektroden                      |
| 16                             | Beschichtung                    |
| 20                             | Pigmentkern                     |
| 22                             | Oberfläche                      |
| 24                             | optisch aktive Beschichtung     |
| 26, 28, 30                     | Lagen                           |
| 32                             | Harz                            |
| <br>                           |                                 |
| I                              | Intensität                      |
| $\lambda, \lambda_0 \lambda_1$ | Wellenlänge                     |
| $\Delta\lambda$                | Bandbreite                      |

- 18 -

### Ansprüche

1. Wertdokument (1) mit mindestens einem Sicherheitselement (6), das in einem Markierungsbereich (4) eine auf einem Trägerkörper (2) aufgebrachte, elektrolumineszierende Pigmente (10) umfassende Markierungsschicht (8) umfasst,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die elektrolumineszierenden Pigmente (10) jeweils einen aus elektrolumineszierendem Material gebildeten Pigmentkern (20) umfassen, der von einer optisch aktiven Beschichtung (24) umgeben ist.
- 10 2. Wertdokument (1) nach Anspruch 1, bei dem die Beschichtung (24) mindestens zwei Lagen (26, 28, 30) mit einem unterschiedlichen Brechungsindex aufweist.
- 15 3. Wertdokument (1) nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Pigmente (10) eine mittlere Pigmentgröße von etwa 1 µm bis 50 µm, vorzugsweise von etwa 3 µm bis 8 µm, aufweisen.
- 20 4. Wertdokument (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das den jeweiligen Pigmentkern (20) bildende elektrolumineszierende Material eine kubische Kristallstruktur aufweist.
- 25 5. Wertdokument (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das den jeweiligen Pigmentkern (20) bildende elektrolumineszierende Material aus einer II-VI-Verbindung, vorzugsweise aus (co-)dotiertem ZnS, ZnSe, SrS, CaS oder CdS, besteht.
6. Wertdokument (1) nach Anspruch 5, bei dem die Dotierung als Aktivator Cu und/oder Au und/oder Mn und als Koaktivator Halogenidionen oder 3-wertige Kationen umfasst.
- 30 7. Wertdokument (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem zumindest eine Lage (26, 28, 30) der Beschichtung (24) aus anorganischem Material, vorzugsweise aus Oxiden, Nitriden, Oxsulfiden, Sulfiden von Metallen bzw. Halbmetallen oder solchen, welche mit Metallen oder Halbmetallen (co-)dotiert sind, gebildet ist.

- 19 -

8. Wertdokument (1) nach Anspruch 7, bei dem als anorganisches Material  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$  vorgesehen ist.

9. Wertdokument (1) nach Anspruch 7, bei dem das anorganische Material ein Metall, vorzugsweise Fe und/oder Co und/oder Ni und/oder Cr und/oder Mo und/oder W und/oder V und/oder Nb, umfasst.

10. Wertdokument (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem die Beschichtung (24) die Oberfläche des jeweiligen Pigmentkerns (20) lediglich teilweise bedeckt.

11. Wertdokument (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem die Beschichtung (24) hinsichtlich der Brechungsindices einzelner Lagen (26, 28, 30) derart gewählt und/oder die Beschichtungsdicke derart dimensioniert ist, dass die spektrale Transmission der Beschichtung (24) bei einer vorgegebenen Wellenlänge ein Maximum aufweist.

12. Elektrolumineszierendes Pigment (10), insbesondere zur Verwendung in einem Wertdokument (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, mit einem aus elektrolumineszierendem Material gebildeten Pigmentkern (20), der von einer Beschichtung (24) mit nichtlinearem Transmissions - und/oder Absorptionsverhalten umgeben ist.

13. Verfahren zur Herstellung eines Wertdokuments (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem zur Herstellung der Markierungsschicht (8) ein Harz (32) auf den Trägerkörper (2) aufgebracht und erweicht wird, wobei im erweichten Zustand des Harzes (32) Pigmentkerne (20) derart aufgebracht werden, dass die Pigmentkerne (20) zumindest teilweise in das Harz (32) einsinken, so dass lediglich ein Teil der Oberfläche der Pigmentkerne (20) aus dem Harz (32) herausschaut, und wobei anschließend mittels Physical Vapor Deposition (PVD) und/oder Chemical Vapor Deposition (CVD) die Beschichtung (24) aufgebracht wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem ein Harz (32) auf Acrylatbasis verwendet wird.

- 20 -

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, bei dem die Pigmentkerne (20) über ein Sieb auf das Harz (32) aufgestreut werden.

5 16. Verfahren zur Herstellung eines Wertdokuments (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem die Markierungsschicht (8) mittels eines Druckverfahrens, vorzugsweise mittels Siebdruck, Stichtiefdruck, Offsetdruck, Lettersetdruck oder eines Transferverfahrens auf den Trägerkörper (2) aufgebracht wird.

10 17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem beim Aufbringen der Markierungsschicht (8) eine Druckfarbe verwendet wird, in der zusätzlich zu den elektrolumineszierenden Pigmenten (10) ein Löse- und/oder Bindemittel enthalten ist.

15 18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, bei dem die Druckfarbe einen Pigmentanteil von insgesamt weniger als 30%, vorzugsweise von weniger als 25%, enthält.

20 19. Verfahren zur Herstellung von elektrolumineszierenden Pigmenten (10) nach Anspruch 12, bei dem die Pigmentkerne (20) mittels Physical Vapor Deposition (PVD) und/oder Chemical Vapor Deposition (CVD) und/oder Plasmaverfahrens und/oder eines Sol-Gel-Prozesses und/oder Aufpolymerisierens und/oder elektrochemischer/galvanischer Beschichtung und/oder Wirbelschichtverfahren und/oder mittels Selbstanordnung (self-assembling) und/oder Hybridisierung mit der Beschichtung (24) versehen werden.

25 20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem die Pigmentkerne (20) nach ihrer Beschichtung (24) einem Mahlvorgang derart unterzogen werden, dass ein Teil der Beschichtung (24) jeweils weggebrochen wird, so dass anschließend höchstens ein Teil der Oberfläche des jeweiligen Pigmentkerns (20) mit der Beschichtung (24) bedeckt ist.

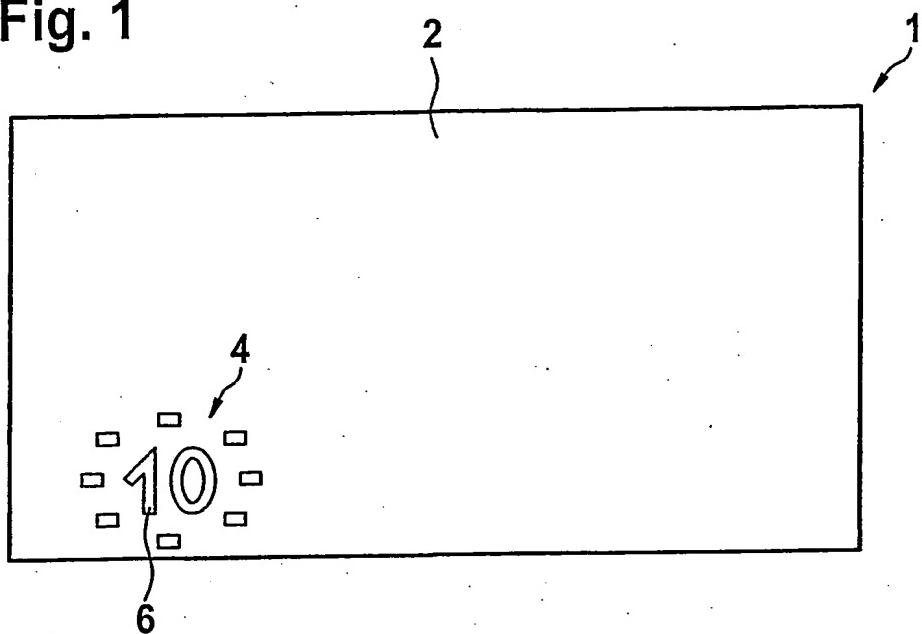
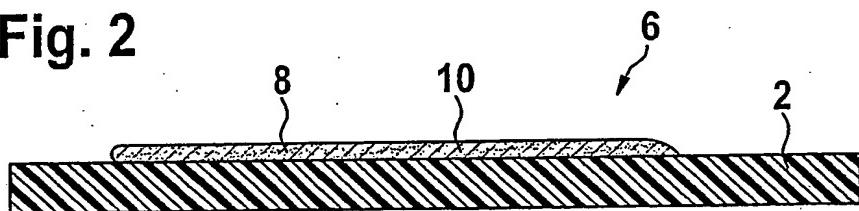
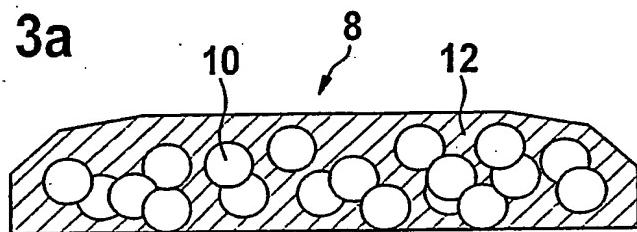
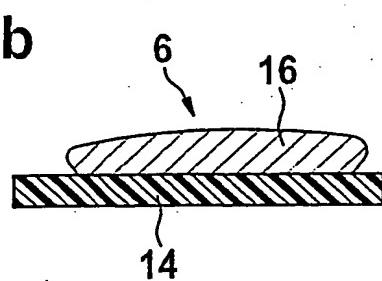
30 21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem der Mahlvorgang in einer Kugelmühle durchgeführt wird, wobei vor Beginn oder während des Mahlens ein Mahlhilfsmittel zugeführt wird.

- 21 -

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem als Mahlhilfsmittel Acetylcholin und/oder Öl und/oder eine wässrige Suspension verwendet wird.
- 5 23. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem der Mahlvorgang bei einer Farbherstellung in einem Dreiwalzenfarbstuhl durchgeführt wird, wobei die beschichteten Pigmente (10) Bestandteil der Farbe sind.
- 10 24. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem als weiterer Bestandteile der Farbe Farbbinder und Farbpigmente vorgesehen sind.
- 15 25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, bei dem der Abstand der Oberflächen der Walzen des Dreiwalzenfarbstuhls auf einen Wert von maximal dem mittleren Durchmesser der Pigmente (10) eingestellt wird.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 25, bei dem der Mahlvorgang für maximal 2 Stunden durchgeführt wird.

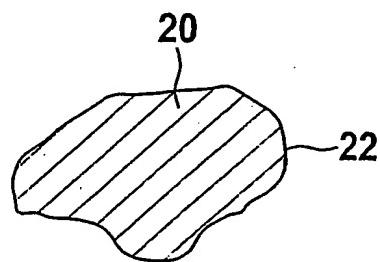
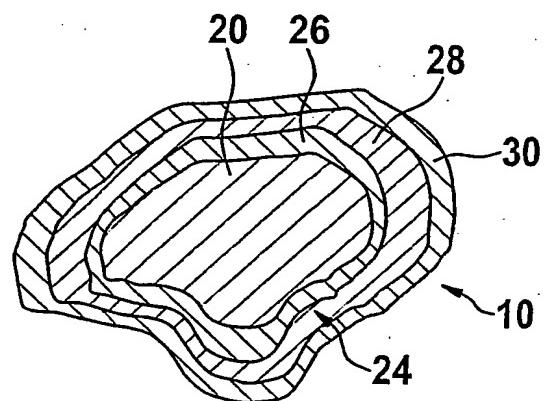
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1 / 4

**Fig. 1****Fig. 2****Fig. 3a****Fig. 3b**

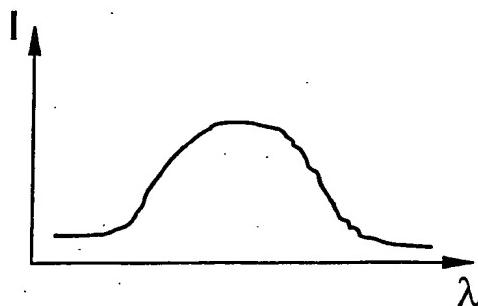
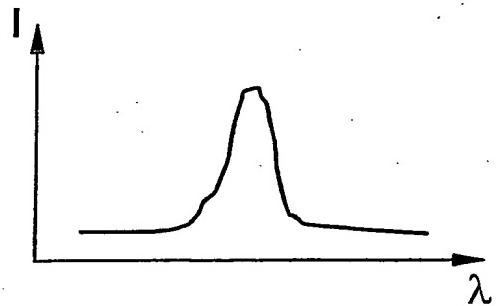
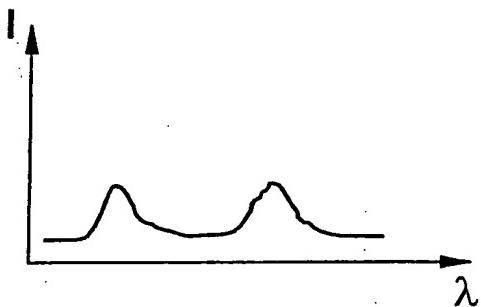
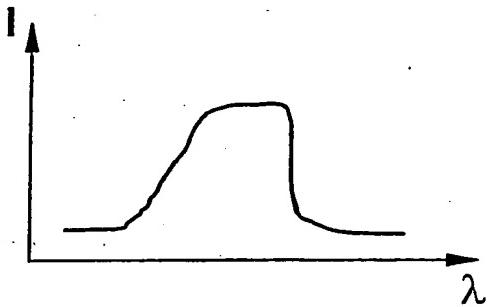
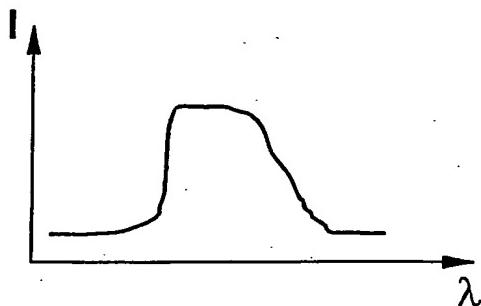
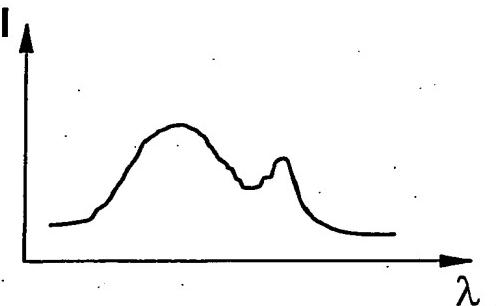
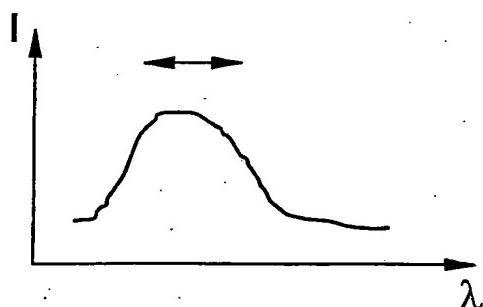
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2 / 4

**Fig. 4****Fig. 5**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3 / 4

**Fig. 6a****Fig. 6b****Fig. 6c****Fig. 6d****Fig. 6e****Fig. 6f****Fig. 6g**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4 / 4

Fig. 7a

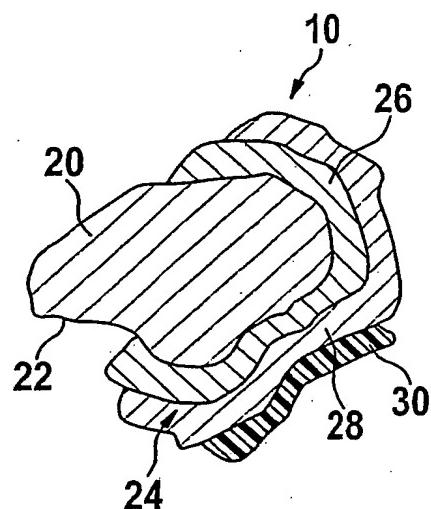


Fig. 7b

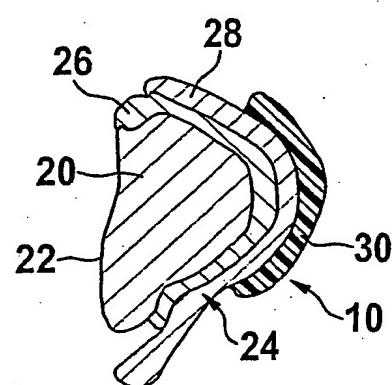
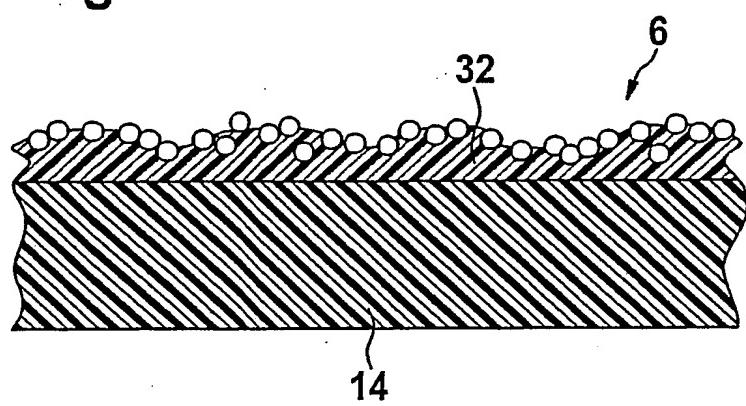


Fig. 8



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 D21H21/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B42D D21H G07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 34 977 A (GIESECKE & DEVRIENT GMBH) 6 February 2003 (2003-02-06) claims 1-30	1,12
X	DE 197 08 543 A (BUNDESDRUCKEREI GMBH) 17 September 1998 (1998-09-17) cited in the application	1,12
Y	claims 1-12; figure 5	1,12,13
Y	EP 1 138 743 A (NAKATSUKA KATSUTO ; NITTETSU MINING CO LTD (JP)) 4 October 2001 (2001-10-04) cited in the application	1,12,13
	paragraphs '0037! - '0041!; claims 1-10	
Y	DE 31 21 523 A (GAO GES AUTOMATION ORG) 15 April 1982 (1982-04-15) claims 1-18	1,12,13
	-----	
	-----	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 2004

Date of mailing of the international search report

06/10/2004

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Karlsson, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005093

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 26 051 A (GAO GES AUTOMATION ORG) 11 February 1993 (1993-02-11) the whole document -----	1-26
A	WO 99/37836 A (RIEDEL DE HAEN GMBH ; SIGGEL ALFRED (DE); POTRAWA THOMAS (DE); LANGHEI) 29 July 1999 (1999-07-29) the whole document -----	1-26
A	DE 31 21 491 A (GAO GES AUTOMATION ORG) 13 May 1982 (1982-05-13) the whole document -----	1-26
A	US 5 496 582 A (KATAYAMA MASAYUKI ET AL) 5 March 1996 (1996-03-05) the whole document -----	1-26

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2004/005093	
---	--

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10134977	A	06-02-2003	DE	10134977 A1		06-02-2003
DE 19708543	A	17-09-1998	DE	19708543 A1		17-09-1998
EP 1138743	A	04-10-2001	JP	2000160050 A		13-06-2000
			JP	2000178553 A		27-06-2000
			JP	2000178468 A		27-06-2000
			JP	2000191942 A		11-07-2000
			AU	773200 B2		20-05-2004
			AU	1409900 A		19-06-2000
			CA	2352340 A1		08-06-2000
			EA	4319 B1		29-04-2004
			EP	1138743 A1		04-10-2001
			NO	20012557 A		27-07-2001
			US	6666991 B1		23-12-2003
			CN	1334855 T		06-02-2002
			WO	0032716 A1		08-06-2000
DE 3121523	A	15-04-1982	DE	3121523 A1		15-04-1982
			AT	378210 B		10-07-1985
			AT	900381 A		15-11-1984
			CH	656655 A5		15-07-1986
			WO	8103509 A1		10-12-1981
			EP	0053148 A1		09-06-1982
			ES	8203280 A1		01-07-1982
			FR	2484921 A1		24-12-1981
			GB	2088920 A , B		16-06-1982
			IT	1144577 B		29-10-1986
			JP	2012198 B		19-03-1990
			JP	57500923 T		27-05-1982
			SE	450778 B		27-07-1987
			SE	8107669 A		21-12-1981
			US	4442170 A		10-04-1984
			US	4533244 A		06-08-1985
DE 4126051	A	11-02-1993	DE	4126051 A1		11-02-1993
			FR	2680423 A1		19-02-1993
			GB	2258426 A , B		10-02-1993
WO 9937836	A	29-07-1999	DE	19802588 A1		29-07-1999
			AT	267898 T		15-06-2004
			AU	2621299 A		09-08-1999
			CA	2318248 A1		29-07-1999
			CN	1107126 B		30-04-2003
			DE	59909587 D1		01-07-2004
			WO	9937836 A1		29-07-1999
			EP	1049824 A1		08-11-2000
			JP	2002501126 T		15-01-2002
			US	2003072940 A1		17-04-2003
			US	6514609 B1		04-02-2003
			US	2004106008 A1		03-06-2004
DE 3121491	A	13-05-1982	DE	3121491 A1		13-05-1982
			AT	378383 B		25-07-1985
			AT	900481 A		15-12-1984
			CH	659098 A5		31-12-1986
			WO	8103507 A1		10-12-1981
			EP	0052624 A1		02-06-1982

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/005093

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 3121491	A	ES	8204668 A1	16-08-1982
		FR	2484334 A1	18-12-1981
		GB	2088919 A , B	16-06-1982
		IT	1193733 B	24-08-1988
		JP	2012195 B	19-03-1990
		JP	57500918 T	27-05-1982
		SE	455710 B	01-08-1988
		SE	8107667 A	21-12-1981
		US	4452843 A	05-06-1984
US 5496582	A	05-03-1996	JP	7065954 A
				10-03-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/005093

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D21H21/48

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B42D D21H G07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 34 977 A (GIESECKE & DEVRIENT GMBH) 6. Februar 2003 (2003-02-06) Ansprüche 1-30	1,12
X	DE 197 08 543 A (BUNDESDRUCKEREI GMBH) 17. September 1998 (1998-09-17) in der Anmeldung erwähnt	1,12
Y	Ansprüche 1-12; Abbildung 5	1,12,13
Y	EP 1 138 743 A (NAKATSUKA KATSUTO ; NITTETSU MINING CO LTD (JP)) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0037! - '0041!; Ansprüche 1-10	1,12,13
Y	DE 31 21 523 A (GAO GES AUTOMATION ORG) 15. April 1982 (1982-04-15) Ansprüche 1-18	1,12,13
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Aussendung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

27. September 2004

06/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Karlsson, L

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/005093

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 41 26 051 A (GAO GES AUTOMATION ORG) 11. Februar 1993 (1993-02-11) das ganze Dokument -----	1-26
A	WO 99/37836 A (RIEDEL DE HAEN GMBH ; SIGGEL ALFRED (DE); POTRAWA THOMAS (DE); LANGHEI) 29. Juli 1999 (1999-07-29) das ganze Dokument -----	1-26
A	DE 31 21 491 A (GAO GES AUTOMATION ORG) 13. Mai 1982 (1982-05-13) das ganze Dokument -----	1-26
A	US 5 496 582 A (KATAYAMA MASAYUKI ET AL) 5. März 1996 (1996-03-05) das ganze Dokument -----	1-26

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/005093	
---	--

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10134977	A	06-02-2003	DE	10134977 A1		06-02-2003
DE 19708543	A	17-09-1998	DE	19708543 A1		17-09-1998
EP 1138743	A	04-10-2001	JP	2000160050 A		13-06-2000
			JP	2000178553 A		27-06-2000
			JP	2000178468 A		27-06-2000
			JP	2000191942 A		11-07-2000
			AU	773200 B2		20-05-2004
			AU	1409900 A		19-06-2000
			CA	2352340 A1		08-06-2000
			EA	4319 B1		29-04-2004
			EP	1138743 A1		04-10-2001
			NO	20012557 A		27-07-2001
			US	6666991 B1		23-12-2003
			CN	1334855 T		06-02-2002
			WO	0032716 A1		08-06-2000
DE 3121523	A	15-04-1982	DE	3121523 A1		15-04-1982
			AT	378210 B		10-07-1985
			AT	900381 A		15-11-1984
			CH	656655 A5		15-07-1986
			WO	8103509 A1		10-12-1981
			EP	0053148 A1		09-06-1982
			ES	8203280 A1		01-07-1982
			FR	2484921 A1		24-12-1981
			GB	2088920 A ,B		16-06-1982
			IT	1144577 B		29-10-1986
			JP	2012198 B		19-03-1990
			JP	57500923 T		27-05-1982
			SE	450778 B		27-07-1987
			SE	8107669 A		21-12-1981
			US	4442170 A		10-04-1984
			US	4533244 A		06-08-1985
DE 4126051	A	11-02-1993	DE	4126051 A1		11-02-1993
			FR	2680423 A1		19-02-1993
			GB	2258426 A ,B		10-02-1993
WO 9937836	A	29-07-1999	DE	19802588 A1		29-07-1999
			AT	267898 T		15-06-2004
			AU	2621299 A		09-08-1999
			CA	2318248 A1		29-07-1999
			CN	1107126 B		30-04-2003
			DE	59909587 D1		01-07-2004
			WO	9937836 A1		29-07-1999
			EP	1049824 A1		08-11-2000
			JP	2002501126 T		15-01-2002
			US	2003072940 A1		17-04-2003
			US	6514609 B1		04-02-2003
			US	2004106008 A1		03-06-2004
DE 3121491	A	13-05-1982	DE	3121491 A1		13-05-1982
			AT	378383 B		25-07-1985
			AT	900481 A		15-12-1984
			CH	659098 A5		31-12-1986
			WO	8103507 A1		10-12-1981
			EP	0052624 A1		02-06-1982

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005093

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3121491	A		ES 8204668 A1 FR 2484334 A1 GB 2088919 A ,B IT 1193733 B JP 2012195 B JP 57500918 T SE 455710 B SE 8107667 A US 4452843 A	16-08-1982 18-12-1981 16-06-1982 24-08-1988 19-03-1990 27-05-1982 01-08-1988 21-12-1981 05-06-1984
US 5496582	A	05-03-1996	JP	7065954 A
				10-03-1995